

A2

**DEMANDE
DE CERTIFICAT D'ADDITION**

⑫

N° 77 20220

Se référant : au brevet d'invention n. 76.21205 du 6 juillet 1976.

⑤4

Éléments de chauffage.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl.²).

H 05 B 3/16, 3/06, 3/18.

⑫2

Date de dépôt

23 juin 1977, à 15 h.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée :

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 3 du 19-1-1979.

⑦1

Déposant : Société dite : RHONE-POULENC INDUSTRIES, résidant en France.

⑦2

Invention de : Daniel Semanaz et Robert Cassat.

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire : Charles Brachotte, Rhône-Poulenc. Centre de recherches des Carrières.

Certificat(s) d'addition antérieur(s) : 1er, n. 76.34843.

La présente addition a pour objet des éléments de chauffage, notamment radiants.

Il est connu depuis longtemps de noyer des résistances électriques dans des polymères divers. C'est ainsi que dans le brevet français n° 796 138 on a décrit des résistances électriques noyées dans des polymères méthacryliques. On y décrit aussi un dispositif où le fil résistant est enroulé sur une plaque ou cadre de matière artificielle qu'on noie à son tour dans la même matière artificielle ou dans une autre matière artificielle. Cette technique permettait d'éviter les appareils de chauffage volumineux où une résistance électrique à nu et exposée à l'air était disposée sur un support. Compte-tenu des résines utilisables à l'époque, il est évident que de tels éléments de chauffage ne pouvaient pas être portés à haute température sous peine de décomposer le polymère utilisé. Dès l'instant où les températures mise en oeuvre étaient modérées, il s'en suit que l'on ne peut guère réaliser ni des éléments de chauffage à grande puissance calorifique par unité de surface, ni des éléments radiants. Par éléments radiants, on entend des éléments de chauffage qui permettent le transfert de la puissance calorifique par rayonnement ou radiation. Il s'agit d'un mode de chauffage très commode et très avantageux dans certains cas, spécialement lorsqu'on désire obtenir un chauffage rapide et localisé avec une installation modeste. Quant à la réalisation d'éléments de chauffage à grande puissance par unité de surface, elle pose des problèmes techniques délicats : si l'on incorpore dans l'éléments chauffant un grand nombre de fils résistants électriquement ou bien si ceux-ci ne sont pas disposés de manière précise et régulière, il y a un risque élevé pour que de tels fils entrent en contact les uns avec les autres et provoquent des court-circuits partiels avec toutes les conséquences qui en découlent ; si les fils résistants électriquement ne sont pas enrobés convenablement avec de la résine, les calories produites par ces fils s'évacuent mal et il y a risque de surchauffe de ces fils qui, atteignant alors des températures excessives, favorisent la dégradation locale de la résine ; si les éléments de chauffage sont utilisés dans des domaines tels que l'électroménager où l'utilisateur n'a aucune formation particulière, il faut que l'utilisation des éléments de chauffage puisse avoir lieu avec une très grande sécurité, certaines normes prévoyant même que l'élément de chauffage puisse supporter sans dommage l'action directe d'un jet d'eau ; si la quantité de résine dans laquelle sont noyés les fils résistants électriquement est trop grande, les éléments de chauffage risquent d'être trop coûteux ; si au contraire la

quantité de résine dans laquelle sont noyés les fils résistants électrique-
ment est trop faible, ou si les fils résistants électriquement sont mal dis-
posés, la chaleur dégagée risque d'être mal répartie à la surface de
l'éléments de chauffage ce qui sera nuisible aussi bien pour certaines
5 utilisations que pour la résine de l'élément de chauffage.

Il est donc fort difficile de réaliser de bons éléments de chauffage
à grande puissance par unité de surface, et il est bien évident que, pour
les réaliser, l'on ne saurait se contenter d'utiliser simplement l'enseignement
du brevet français 796 138 en y remplaçant simplement la résine de l'époque
10 par une résine plus stable thermiquement.

Postérieurement au brevet français 796 138, d'autres dispositifs de
chauffage on été décrits.

La demande de brevet allemand 2 346 648 décrit un dispositif où des
fils résistant électriquement, disposés en lignes parallèles sont noyés par
15 pressage dans un mélange de résine phénolique et de sciure ou copeaux de
bois ; ce dispositif n'a pas une structure présentant les qualités
requis pour faire un bon élément de chauffage radiant ou de grande puissance
par unité de surface.

Dans la demande de brevet allemand 2357 727, on a décrit une natte
20 pliable constituée de conducteurs de chaleurs noyés dans un matériau isolant
et recouverts d'une feuille d'aluminium ; mais un tel dispositif a
simplement pour but de permettre la décongélation des mets ou plats conservés
à très basse température. Il est bien évident qu'un tel dispositif est aussi
éloigné que possible des éléments radiants ou des éléments ayant une grande
25 puissance par unité de surface.

Dans le brevet français 1 490 850 on a décrit des éléments électriques
chauffants flexibles, du genre tissu ou fil ou cordon, mais de par leur
nature même, il s'agit d'éléments de chauffage qui ne sont pas autoportants
("selfsustaining" en anglais). Dans bien des utilisations, de tels éléments
30 doivent donc être complétés par un support, ou bien être fixés à l'objet
à chauffer.

Dans le brevet français n° 2 158 258 on a décrit des éléments chauffants
destinés à équiper des structures ou des récipients dans lesquels l'élément
chauffant épouse étroitement la surface de la structure en question.

../..

Pour ce faire on réalise un stratifié imprégné de certains polyimides à l'état de prépolymère puis on termine la polymérisation lorsque ce stratifié est déjà mis en place sur la structure qu'il est destiné à chauffer.

Il est évident qu'une telle réalisation n'est concevable que lorsqu'on peut se permettre de lier définitivement l'élément de chauffage avec l'objet à chauffer et lorsque ce dernier peut être chauffé par conduction directe, en sorte que seul un nombre restreint d'applications sont concernés par une telle réalisation.

Dans ce qui suit on va discuter également le certificat d'addition n° 2 305 088 ; dans ce document, on a donc décrit des éléments chauffant par radiation comprenant un support à base d'une résine thermostable (polyimide par exemple) transparente aux rayons infra-rouge et de fibres à base de silice, support sur lequel un circuit électro-résistant est déposé, à la manière des circuits imprimés, en couche mince (quelques microns), l'ensemble étant revêtu d'un vernis isolant tel qu'une silicone et d'une couche réfléchissante métallisée jouant le rôle de réflecteur. Un tel dispositif comporte de nombreux inconvénients : en raison de sa minceur le circuit électro résistant tend à s'oxyder puis ainsi à se couper (surtout lorsqu'il est en cuivre ou en argent) ; lorsqu'il est constitué de métaux difficilement oxydables, ce type de circuits électrorésistants exige des techniques peu industrielles pour être réalisés, ce qui les rend coûteux ; le circuit électrorésistant comprend habituellement un profil avec des arêtes ce qui a un effet néfaste sur la qualité de l'isolation électrique et sur la réalité de l'effet du vernis silicone (risque de claquage par effet de pointe) ; ce dernier inconvénient est d'autant plus accentué que le réflecteur métallique a une propension certaine à donner lieu à des court-circuits avec le circuit électrorésistant.

Un but de la présente invention est de fournir des éléments de chauffage n'ayant pas les inconvénients des éléments connus.

Un but de l'invention est de fournir des éléments permettant le dégagement d'une forte puissance calorifique par unité de temps, cette puissance pouvant notamment être transmise selon le cas par rayonnement ou aussi par conduction.

Un but de la présente invention est de fournir des éléments de chauffage autoportants et non solidaire de l'objet à chauffer.

D'autres buts et avantages de la présente invention apparaîtront plus clairement au cours de la description qui va suivre.

5 Il a maintenant été trouvé qu'on pouvait arriver à tout ou partie de ces buts grâce à de nouveaux éléments de chauffage conformes à la présente invention.

Ces éléments de chauffage sont caractérisés en ce qu'ils comprennent

- a) un matériau isolant électriquement constitué par l'association d'une charge de renforcement à structure allongée avec une résine polyimide,
- b) une résistance électrique constituée de deux nappes de fils conducteurs
10 de l'électricité et électrorésistants
 - ces deux nappes étant disposées chacune de part et d'autre du matériau support défini sous a),
 - les fils d'une même nappe étant parallèles entre eux,
 - les fils d'une nappe ayant une direction croisée avec les fils de
15 l'autre nappe,
 - les fils étant recouverts d'un vernis stable thermiquement, isolant électriquement et de nature chimique distincte de la résine polyimide faisant partie du matériau défini sous a)
 - les extrémités des fils étant munies de moyens permettant leur
20 raccordement à une source d'énergie électrique.

Diverses variantes et divers aspects préférentiels de l'invention sont décrits ci-après.

25 La charge de renforcement à structure allongée constituant du matériau désigné sous a) a généralement une structure de type paillettes (splints en anglais) ou de type fibreux. Dans le cas d'un matériau fibreux il peut s'agir de fibres simples ou de tissu ou de non-tissé. La charge peut être de nature minérale ou organique:

30 La proportion pondérale de charge de renforcement à structure allongée, par rapport à l'ensemble (dans le matériau a) résine polyimide + charge de renforcement, est généralement compris entre 40 et 90 % de préférence entre 55 et 80%.

Comme exemple de charge de renforcement à structure allongée on peut citer les paillettes de mica ; les fibres d'amiante ; les fibres de verre ou de céramique ; les tissus, non tissés (notamment les mats) de fibres de verre les non tissés (notamment les feutres) de fibres d'amiante ; les tissus
5 ou non tissés de fibres synthétiques thermostables, par exemple de polyamide aromatique ou de polyamide-imide ;

La résine polyimide constituant du matériau support désigné sous a) est avantageusement obtenue par réaction d'un bis-imide d'acide dicarboxylique non saturé et d'une polyamine. Elle peut être à l'état de prépolymère
10 (encore soluble dans certains solvants) pour un stade intermédiaire de réalisation de l'élément de chauffage ou à l'état complètement polymérisé ou polycondensé (totalement insoluble) dans les éléments de chauffage tels qu'ils sont utilisés normalement. Ces produits de réaction de bis imide et de diamine sont décrits dans le brevet français 1 555 564, dans le
15 certificat d'addition français n° 96 189, dans les brevets américains 3 562 223 et 3 658 764 et dans la reissue américaine n° 29 316 ; la substance de ces divers documents est incorporée ici par référence.

L'utilisation de ces polyamides issus de bis-imides et de polyamine est spécialement favorable dans l'invention lorsqu'on recherche des éléments
20 de chauffage radiants car ces polyimides absorbent bien la chaleur issue des fils électrorésistants et, ensuite, réémettent bien des rayonnement dans les longueurs d'onde adéquates pour le chauffage.

Le matériau isolant électriquement désigné sous a) est donc constitué de l'association d'une charge de renforcement à structure allongée avec
25 une résine polyimide. Plus précisément cette association est une imprégnation. C'est ainsi que l'on peut imprégner la charge à sec par poudrage ou au moyen d'une solution ou d'une dispersion aqueuse d'un prépolymère obtenu par réaction d'un bis-imide d'acide dicarboxylique non saturé et d'une polyamine. La préparation de tels prépolymères se trouve décrite par exemple dans le
30 brevet français 1 555 564. La préparation de suspensions aqueuses de tels prépolymères est décrite dans le brevet français 2 110 619. L'imprégnation d'une nappe de fibres peut se faire selon la technique décrite dans ce dernier brevet. On peut également former directement une nappe de fibres préimprégnées en suivant les diverses techniques décrites dans le brevet
35 français 2 156 452.

../..

Ces procédés conduisent à l'obtention d'un préimprégné constitué par une charge de renforcement à structure allongée et d'un prépolymère. Lors de traitements ultérieurs (pressage, chauffage) ces préimprégnés se transforment en matériau imprégné de type quelque fois appelés stratifiés ou feutre.

5 Comme vernis stable thermiquement pour les fils électrorésistant, on peut citer principalement les vernis de type polyesterimide, polyimide ou de préférence polyamide-imide. Comme polyamide-imide plus particulièrement utilisable, on peut citer ceux décrits dans les brevets français 1 498 015 et américain 3 541 038 dont la substance est incorporée ici par référence. De
10 préférence les polyamides-imides sont ceux obtenus par réaction d'anhydride trimellique avec des isocyanates aromatiques, cette formule de base pouvant être modifiée de nombreuses manières, par exemple par adjonction d'adjuvants polymériques ou non polymériques ou par adjonction de comonomères susceptibles de se copolycondenser avec l'anhydride trimellique et le diisocyanate.

15 Selon un aspect avantageux de l'invention, les fils électriques vernis sont incrustés dans le matériau isolant électriquement désigné sous a). Le taux d'incrustation est généralement compris entre 50 et 100 %, de préférence compris entre 80 et 100 %. Par taux d'incrustation on désigne la proportion du diamètre du fil électrique (mesurée linéairement) qui est en dessous de la
20 surface du matériau désigné sous a). Lorsque le taux d'incrustation est de 100 %, le fil électrique métallique vernis peut être recouvert d'une certaine couche de résine polyimide (provenant par exemple d'un fluage lors d'une opération de pressage). L'épaisseur de cette couche est généralement très faible, de l'ordre de quelques microns (inférieure habituellement à 50 μ , de
25 préférence à 10 μ). Lorsque le taux d'incrustation est inférieur à 100 %, la surface de l'élément de chauffage peut ne pas être rigoureusement plane localement mais présenter des ondulations au niveau des fils (voir fig. 9). La résine fluée forme une zone de raccordement entre substrat et fil résistant. Pour obtenir une telle conformation les surfaces pressantes, lors des opérations
30 de pressage, ont avantageusement une certaine souplesse.

Généralement les éléments de chauffage de l'invention sont rigides ou semi-rigides. Par éléments semi-rigides on désigne un matériau pouvant supporter une déformation élastique non rémanente par incurvation jusqu'à un rayon de courbure de 3 cm.

35 On préfère utiliser les fils électriques métalliques et ayant un diamètre compris entre 0,05 et 0,8 mm, espacés d'environ 1 à 10 mm.

Selon une variante très intéressante de l'invention, les éléments de chauffage tels que décrits ci-avant comportent en outre

- c) une seconde couche de matériau isolant électriquement d'une nature telle que définie pour le matériau isolant électriquement désignés sous a), et située contre l'une des faces de ce matériau a) (et liée à lui)
- d) une couche métallique revêtant la deuxième face de la couche c)

5 Ces diverses couches a, b, c, d sont donc liées les unes aux autres de manière permanente, par des liaisons chimiques ou de collage.

10 La couche métallique peut exercer diverses fonctions selon les applications envisagées. Il peut s'agir d'une couche réflectrice, ayant pour but de réfléchir les radiations ; ceci est spécialement intéressant pour les éléments radiants. Il peut aussi s'agir d'une couche répartitrice de chaleur.

Cette couche métallique peut donc être constituée d'une plaque métallique polie telle que feuille d'aluminium.

15 Etant donné que cette plaque ou feuille fait partie intégrante de l'assemblage, il n'est pas nécessaire d'utiliser de forte épaisseur. En général une épaisseur comprise entre 10 et 100 μ (s'agissant d'une feuille manipulable) est satisfaisante pour la radianse (couche réfléchissante). Pour une couche répartitrice de chaleur on préfère parfois des épaisseurs plus importantes pouvant aller jusqu'à 0,5 mm ou même 3mm), dans le but de

20 définir une géométrie plus rigoureuse et de plaquer parfaitement à l'objet sur lequel doit s'effectuer la répartition de chaleur. Ces épaisseurs peuvent toutefois varier avec la nature de ce qui est chauffé par les éléments de chauffage de l'invention.

D'autres métaux que l'aluminium sont également utilisables (par exemple le nickel, le ferronickel). Il est possible également d'effectuer des dépôts métalliques

25 par voie chimique, électrochimique ou par vaporisation sous vide auquel cas l'épaisseur de la couche réflectrice peut être comprise entre 0,5 et 5 μ . Dans le cas de dépôts sur éléments chauffants destinés à travailler en rayonnement (éléments radiants), il est important que la surface de la couche réflectrice

30 soit parfaitement lisse. Dans le cas d'un rôle répartiteur de calories une conduction par une résine chargée de particules conductrices peut être suffisante.

Selon une autre variante de l'invention, des éléments de chauffage comprennent outre les constituants a, b, c, d, une autre couche c' de même

nature que c mais située de l'autre côté de a par rapport à c. Bien entendu la couche c' est liée (adhère) à la couche a comme les couches a et c entre elles. L'intérêt d'une telle couche c' est surtout important quand les éléments de chauffage de l'invention sont utilisés pour chauffer par conduction des surfaces, objets ou récipients métalliques.

Les éléments de chauffage tels qu'ils ont été décrits ci-avant peuvent avoir diverses formes. La forme la plus généralement utilisée est la forme plane ; il peuvent aussi être plus ou moins incurvés.

Pour certaines applications, d'autres formes plus particulières peuvent être adoptées.

Ainsi les qualités des éléments de chauffage de l'invention sont telles qu'il est avantageux de leur faire remplir en outre la fonction de conteneur ou récipient. Ainsi en conférant une forme de cuvette aux dits éléments (munis de préférence des couches c et éventuellement d du côté de ce qui doit être contenu) on obtient des récipients chauffants très pratiques, très manipulables et très légers ; le procédé de préparation de telles cuvettes sera décrit ci-après ; de préférence on réalise un élément de chauffage plan qu'on replie ultérieurement pour donner la forme convenable avant de pratiquer l'opération de durcissement de la résine.

L'invention concerne également diverses techniques de fabrication de tels éléments de chauffage ; ces techniques seront mieux comprises en se référant aux dessins.

Selon un premier procédé, on réalise un article de forme sensiblement cylindrique constitué par un préimprégné cylindrique comportant à sa surface externe un enroulement hélicoïdal d'un ou plusieurs fils conducteurs émaillés (ce préimprégné étant lui-même constitué d'un matériau fibreux ou en pailettes imprégné au moyen d'un prépolymère de polyimide), puis l'on presse le cylindre à chaud. Des pressions de 5 à 100 bars conviennent généralement bien ; le pressage s'effectue généralement à chaud, de manière à ramollir le prépolymère de polyimide et avantageusement, à polycondenser totalement ce polyimide ; les fils s'incrudent sous l'effet de la pression, et du ramollissement du prépolymère.

Un tel procédé permet d'accéder à des éléments de chauffage comprenant simplement des constituants a et b. Pour accéder aux autres éléments de chauffage on réalise un empilement comprenant d'une part l'article cylindrique tel que défini ci-avant et en outre un ou éventuellement deux préimprégnés de forme plane (destiné à donner naissance aux couches c et c') et éventuellement une couche métallique (reflectrice ou répartitrice destinée à donner naissance à la couche d)

Une technique particulière de fabrication est illustrée à la figure 1. Elle consiste essentiellement à empiler successivement :

- α - la couche réfléchissant (1)
- β - un préimprégné (2) constitué par un matériau fibreux ou en paillettes imprégné au moyen d'un prépolymère polyimide.
- 5 5 γ - un article de forme sensiblement cylindrique (3) constitué par un préimprégné (4) tel que défini sous β , comportant à sa surface externe un enroulement hélicoïdal (5) formé à partir d'un ou plusieurs fils conducteurs émaillés (électrorésistants, de préférence métalliques)
- 10 δ - un préimprégné (6) tel que défini sous β , puis presser l'empilement à une température permettant l'assemblage des différents éléments.

Dans la figure 2, on a représenté les divers éléments constituant l'article terminé en supposant que ces différents éléments soient séparables. Le repère (1) représente le matériau réfléchissant. Les repère (2') et (6') représentent les matériaux isolants électriquement après pressage et durcissement de la résine polyimide. Le repère (3) représente l'élément actif (radiant) résultant du pressage du cylindre représenté en (3) dans la figure 1. Le repère (3') correspond à l'ensemble du matériau et de la résistance b définis plus haut comme constituant les éléments de chauffage selon l'invention. Le repère (2') correspond à la seconde couche de matériau isolant c désignée plus haut. Le repère (1) correspond à la couche réfléchissante ou répartitrice d désignée plus haut. Le repère (6') correspond à la dernière couche c' envisagée plus haut.

Selon diverses variantes de l'invention on peut donc supprimer la couche supplémentaire (6) ou (6'); on peut aussi supprimer la couche réfléchissante (1) ainsi que la couche supplémentaire (2) ou (2'). La couche réfléchissante (1) peut enfin avoir une fonction répartitrice de chaleur.

La résistance électrique sur son support peut avantageusement être réalisée de la manière suivante (en se référant à la figure 3).

On utilise un préimprégné (7) tel que ceux décrits précédemment, et on enroule ce préimprégné autour d'un mandrin (8). La circonférence du mandrin - et la dimension du préimprégné - sont calculées de manière à correspondre au double d'une des dimensions de la plaque chauffante, la longueur du mandrin correspondant sensiblement à celle de la plaque chauffante. Il est précisé en effet que, pour des raisons évidentes de sécurité, il est souhaitable que les dimensions de la zone chauffante soient quelque peu inférieures (par exemple de quelques centimètres) aux dimensions hors-tout de l'article.

On réalise ensuite un enroulement hélicoïdal (9) sur le préimprégné au moyen d'un fil conducteur émaillé (ou vernis) (10). Pour ce faire, on peut utiliser un mandrin animé d'un mouvement rotatif autour de son axe, l'enroulement étant obtenu par déplacement d'un guide-fil (11) parallèlement à une

génératrice du mandrin. Le nombre de fils utilisés et le nombre de tours dépendent du fil utilisé et de la densité de chauffage choisie. On donnera plus loin un exemple de réalisation d'un article. En règle générale, on préfère utiliser plusieurs fils, par exemple de 2 à 10, qui sont enroulés avec un espacement de l'ordre de 1 à 10 mm. Le diamètre du fil varie généralement entre 0,05 et 0,8 mm, le matériau constituant le fil pouvant être choisi parmi les métaux ou alliages habituellement utilisés pour la réalisation de résistances électriques. On a obtenu des résultats particulièrement intéressants avec un fil de nickel-chrome présentant une résistance de 36 ohm/m.

Après enroulement, on retire le mandrin du cylindre ^{constitué} par le préimprégné comportant à sa surface extérieure les enroulements de fil conducteur.

Pour la réalisation des articles conformes à l'invention, on place sur un plateau d'une presse soit le cylindre tout seul, soit le support réfléchissant avec le premier article isolant (préimprégné), le cylindre décrit ci-dessus et enfin (et éventuellement) le second article isolant; on presse alors fortement l'ensemble. Pour faciliter la mise en place du second article isolant on peut évidemment aplanir plus ou moins le cylindre.

L'ensemble est pressé (généralement entre 5 et 100 bars) à une température permettant un ramollissement de la résine polyimide présente dans le ou les différents éléments constitutifs. Les prépolymères obtenus à partir d'un bis-maléimide et d'une diamine ayant en général un point de ramollissement compris entre 80 et 200°C, la température de pressage se situe généralement entre 100 et 250°C. De préférence, dans le but de permettre un accrochage (ou assemblage) efficace des différents composants, la température est supérieure à 150°C. En général, le chauffage des prépolymères décrit ci-avant permet d'obtenir successivement leur ramollissement et leur durcissement. On peut naturellement procéder à un recuit de l'ensemble par exemple pendant quelques heures à 200°C ou plus.

Au cours du pressage, le cylindre comportant l'enroulement est aplati et l'on obtient, de part et d'autre d'une couche de matériau électriquement isolant (préimprégné ayant servi à la fabrication du cylindre) deux nappes de fils conducteurs, disposés de manière sensiblement parallèle entre eux sur chaque nappe, la direction des fils étant croisée d'une nappe à l'autre (figure 2).

Il est à remarquer que, lorsqu'on a ainsi procédé avec un préimprégné à base de tissu, on obtient 2 couches fibreuses (2 couches de tissus) entre les 2 nappes de fils électriques chauffant.

Le même procédé peut être réalisé en utilisant non plus des préimprégnés à base de tissu mais des feutres ou papier, notamment à base de fibres d'amiante, tels que ceux dont la préparation va être décrite ci-après.

Un autre procédé de réalisation d'éléments de chauffage selon l'invention est décrit ci-après. Il donne plus commodément naissance à un élément de chauffage sous forme de plaque ou de ruban présentant une certaine souplesse (article dits semi-rigides), constitué par un feutre d'amiante imprégné de prépolymère polymide à la surface duquel est incrusté le fil conducteur émaillé (vernis) ; selon ce procédé, on prépare, selon la technique dite papetière, le feutre d'amiante renfermant le prépolymère polymide en incorporant directement l'ensemble des ingrédients dans le mélangeur (appelé "pile" par les papetiers), c'est à dire à la fois l'eau, les fibres (d'amiante de préférence) et le liant (prépolymère de polyimide) sous forme de poudre. On forme ensuite, sur machine à papier, un feutre dont on extrait l'eau d'une part par essorage et application du vide, d'autre part par séchage à une température de l'ordre de 70 - 100°C, en général par passage du feutre dans une étuve ventilée.

- 15 Dans ce feutre, le liant se trouve toujours au stade de prépolymère c'est à dire qu'il est susceptible de se ramollir par chauffage. Le feutre ainsi préparé présente une densité comprise entre 0,5 et 1,2 alors que, au stade final c'est à dire après pressage du feutre et durcissement du polyimide, la densité du matériau est de 1,5 à 1,6 environ.
- 20 On procède ensuite, autour de la feuille ou ruban ainsi préparée à un enroulement du conducteur électrique émaillé. Etant donné la souplesse de la feuille ou du ruban, il est conseillé de guider la feuille ou ruban entre des éléments rigides, par exemple en suivant la technique représentée sur la figure 4. Selon cette technique, des plaques rigides (21) et (22) sont situées de part et d'autre de la feuille ou ruban préimprégnée (23) ; on tire ensuite cette feuille (direction de la flèche) et, dans le même temps, procède à l'enroulement du fil émaillé (24) autour de la feuille grâce à un dispositif rotatif (non représenté). On peut, ainsi qu'il est représenté sur la figure 5 prévoir des encoches dans le but de maintenir un écartement constant entre les fils. Ainsi qu'il apparaît sur les figures 5 et 6, on peut effectuer un enroulement tel que les extrémités de la résistance électrique soient situées près l'une de l'autre (fig. 5) ou procéder à l'enroulement de plusieurs fils (fig. 6).

.../...

Après la mise en place du fil émaillé, on procède au pressage à chaud du feutre d'amiante : le but de cette opération est triple : provoquer l'incrustation du fil émaillé, accroître la densité du matériau et provoquer le ramollissement du prépolymère polyimide. En règle générale, ce pressage est effectué à une température comprise entre 100 et 250 °C, de préférence entre 160 et 220 °C. La pression est en général comprise entre 5 et 100 bars. Le matériau ainsi obtenu est présenté en coupe sur les figures 7 et 8. Sur ces figures, le repère (25) représente la section de fil conducteur émaillé, le repère (26) représente le feutre d'amiante imprégné de polyimide. Le repère (27) sur la figure 8 représente une certaine quantité de polyimide qui a flué lors du pressage et renforce ainsi l'incrustation du fil émaillé. La figure 8 représente simplement de manière grossière, un détail de la figure 7 au niveau des fils.

15 L'élément de chauffage ainsi préparé, peut, le cas échéant, être complété par pressage à chaud avec un préimprégné et une couche métallique ; il n'est d'ailleurs pas nécessaire de distinguer les diverses phases de pressage/chauffage qui peuvent être réunies en une seule.

Les extrémités des fils conducteurs des articles selon l'invention, obtenues d'après l'une ou l'autre des variantes décrites peuvent ensuite être raccordées par les moyens usuels à une source d'énergie électrique avec interposition éventuelle des dispositifs de contrôle ou de régulation appropriés. Lorsque l'on a utilisé plusieurs fils, on peut naturellement, en les raccordant séparément, constituer des articles à plusieurs allures de chauffe (c'est à dire à plusieurs puissances de chauffage).

A la figure 10 on a représenté un élément intermédiaire servant à la réalisation de récipient chauffant. Selon cette variante, on réalise une plaque de la forme indiquée comportant à sa surface les fils électrorésistants et constituée d'un matériau isolant électrique selon l'une ou l'autre des variantes décrites ci-avant (tissu imprégné, fibres d'amiante imprégnées). La plaque, sous la forme représentée à la figure 10, est encore à un stade où le polyimide est à l'état de prépolymère. En repliant les bords, la plaque se met aisément sous forme de cuvette, et l'on peut alors procéder au pressage et chauffage terminal après avoir mis en place des couches de type c et d à l'intérieur de la cuvette.

Les articles ou éléments conformes à l'invention peuvent constituer l'élément chauffant de dispositifs de chauffage les plus divers. Il peut s'agir de dispositifs fonctionnant par radiation, par conduction ou par convection, la structure particulière de l'élément de chauffage étant adaptée

à tel ou tel type de fonctionnement selon ce qui a été indiqué plus haut.

Les éléments de chauffage selon l'invention sont particulièrement intéressants en raison de leurs nombreuses qualités; ils présentent toutes les garanties au point de vue électrique, c'est à dire sécurité d'emploi; l'utilisation

5 pour des fils de vernis distinct de la résine polyimide confère une sécurité accrue; les éléments de chauffage sont particulièrement bien adaptés pour l'utilisation dans les appareils électroménagers les plus divers.

Le chauffage ^{rapide} des locaux froids et mal isolés est également bien résolu par l'utilisation d'un dispositif rayonnant. Naturellement la technique décrite
10 ci-avant et qui sera illustrée par les exemples qui suivent permet la réalisation d'articles de dimensions très variées. La température de fonctionnement de ces articles lorsqu'ils fonctionnent par rayonnement se situe entre environ 150 et 250°C et, dans ces conditions, ils dispensent une chaleur très agréable.

15 Les exemples suivants données à titre non limitatif illustrent l'invention et montrent comment elle peut être mise en œuvre.

Exemple 1 :

Dans cet exemple, on détaille la technique de fabrication d'un élément de 400 watts.

20 On fabrique un élément de dimensions hors-tout : 48 x 25 cm.

On utilise une feuille d'aluminium présentant ces dimensions et ayant une épaisseur de 30 μ .

Les supports isolants sont constitués par un tissu de verre type satin pesant 200 g/m² imprégnés de prépolymère polyimide : ce prépolymère
25 est préparé à partir de N, N', 4, 4'-diphénylméthane bis-maléimide et de bis(amino-4 phényle) méthane (rapport molaire $\frac{\text{bis imide}}{\text{diamine}} = 2,5$) et présente un point de ramollissement de 100°C. Il est utilisé sous forme de solution dans la N-méthylpyrrolidone (50 g de prépolymère pour 100 g de solution) et l'imprégnation du tissu de verre se fait par trempage. On procède ensuite au
30 séchage du préimprégné (1/4 h à 150°C). La quantité de prépolymère déposée sur le tissu de verre est d'environ 40 g pour 100 g de préimprégné. On découpe dans la nappe de préimprégné deux pièces de 41 x 25 cm destinées à constituer les deux supports entourant la résistance et une pièce de 82 x 22 cm. Cette dernière pièce est enroulée sur un mandrin de 25,5 cm de
35 diamètre et 22 cm de long.

On fait tourner le mandrin et, à l'aide d'un guide-fil se déplaçant à raison de 13 mm par tour de mandrin, on enroule autour du préimprégné 5 fils de nickel chrome (résistance 36 ohm/cm) de 0,2 mm de diamètre, ayant reçu 6 couches de vernis polyamide-imide [produit obtenu à partir de
40 bis (isocyanato-4 phényle) méthane et d'anhydride trimellique, dans un rapport molaire voisin de 1], mis en œuvre sous forme de solution dans un mélange

de N-méthylpyrrolidone et de xylène.

L'épaisseur de vernis est de $2/100^{\text{ème}}$ de mm. La longueur des 5 fils est de 16 m et le pas de l'enroulement est de l'ordre de 2 à 3 mm. La longueur de la partie bobinée est de 20 cm. On retire ensuite le mandrin.

5 On empile ensuite sur le plateau d'une presse, successivement la feuille d'aluminium, un des préimprégnés, le cylindre portant l'enroulement, le second préimprégné et presse l'ensemble, porté à 180°C pendant 10 mn sous 10 bars.

10 On retire un article de 41 x 25 cm, comportant une zone radiante de 41 x 20 cm, qu'on recuit 24 heures à 200°C. Les extrémités des deux groupes de 5 fils (arrivée et départ) sont munies de fiches permettant leur raccordement à une source de courant électrique (220 V).

15 La densité de chauffe de l'élément radiant est de 0,48 W/cm² environ. La température de fonctionnement de l'élément est de 190°C et, après 2000 heures de fonctionnement [cycles 13,5 mn de fonctionnement puis 1,5 mn d'arrêt puis de nouveau fonctionnement-arrêt...] on n'observe aucune dégradation de l'article ni aucune modification de ses performances.

Exemple 2

A) Préparation de carton à base d'amiante et de polyimide.

20 Dans le mélangeur (appelé "pile") d'une machine papetière, on charge

- 1000 l d'eau
- 80 kg de prépolymère polyimide tel que défini à l'exemple 1
- 120 kg de fibres d'amiante (longueur moyenne des fibres : 3 mm)
- 10 l de solution de fécule de pomme de terre (viscosité environ 5 poises

25 il s'agit là d'un ingrédient bien connu comme liant dans les procédés de préparation de papiers et cartons).

L'ensemble est homogénéisé par agitation, transféré sur une toile métallique sous forme de bande où l'eau est éliminée par égouttage naturel puis aspiration ; on obtient un papier de 1 m de large qui

30 est transféré sur un cylindre de 2m de circonférence. On laisse tourner le cylindre jusqu'à enroulement de 5 couches de papiers. On coupe cet empilement selon une ligne génératrice du cylindre, donnant ainsi un carton de dimension approximative 2 m x 1m. Ce carton est placé sur une bande passant dans un four de séchage à air chaud, porté à 100°C

35 sur la première moitié de sa longueur et à 90°C sur la deuxième moitié; la bande avec le carton passent à 60 m/h dans ce four.

On obtient finalement un carton sec, pesant 2 kg/m² et contenant environ 39 % de prépolymère polyimide et 61 % d'amiante.

.../...

Ce carton est découpé pour donner des carrés d'un mètre de côté.

B) Réalisation d'éléments chauffants

Le carton ainsi obtenu est découpé, à l'aide de cisailles crantées, sous forme de bandes rectangulaires de 70 cm de long sur 5 cm de large. On procède alors à un bobinage à l'aide d'un fil en alliage kanthal (alliage fer-nickel-chrome de résistance 36 ohm/m) de 0,2 mm de diamètre émaillé avec un vernis polyamide-imide tel que défini à l'exemple 1. Ce bobinage est effectué sur les bandes rectangulaires de manière à obtenir un article tel que représenté à la figure 5 ; 22 mètres de fils sont ainsi disposés ce qui correspond sous 220 volts à une puissance de 0,17 watts/cm². Les extrémités du fil sont arrêtés sur des oeillets rivetés en laiton qui serviront ultérieurement à la connection au réseau électrique d'alimentation.

Cet élément est pressé sous 20 bars et pendant 30 mn à 200°C entre les plateaux d'une presse ; ces plateaux sont revêtus de feuilles de tissu de verre enduit de téflon pour éviter tout collage. Ce pressage incruste totalement le fil électrorésistant. Au cours de ce pressage de 30 mn on ouvre deux fois rapidement la presse de manière à laisser échapper l'eau retenue par le carton d'amiante.

Cet élément chauffant a fonctionné pendant 5800 h sans aucune modification de caractéristiques ni d'aspect, hormis un léger brunissement lors des premières de fonctionnement correspondant à un complément de polycondensation de la résine polyimide.

Exemple 3

Un carton tel qu'obtenu au point A de l'exemple 2 est découpé en rectangle de dimensions 21 cm x 30 cm. On procède alors à un bobinage de 4 fils en alliage kanthal (diamètre : 0,2 mm ; résistance : 44 ohm/m) émaillés avec un vernis polyamide-imide tel que défini à l'exemple 1. Les quatre fils sont disposés parallèlement entre eux, en deux nappes de chaque côté de la plaque sur une surface de 520 cm² (21 cm x 25 cm) ; les fils d'une même nappe sont parallèles entre eux ; d'une nappe à l'autre, les fils sont croisés. A chaque extrémités les 4 fils sont regroupés et connectés à des languettes de cuivre qui serviront pour le branchement au réseau électrique.

Sur une face de cet élément on place un préimprégné de dimension 21 cm x 30 cm obtenu en imprégnant un tissu de verre à l'aide de prépolymère polyimide selon les indications de l'exemple 1 (60 g de tissu pour 40 g de prépolymère polyimide) ; puis, sur ce préimprégné, on rajoute une feuille d'aluminium d'épaisseur 50 µ. Cet empilement est pressé 30 mn à 200°C sous 20 bars entre deux plateaux de presse recouverts de tissus de verre enduit de téflon. Au cours

.../...

du pressage de 30 mn, on ouvre deux fois rapidement la presse de manière à laisser échapper l'eau retenue par le carton d'amiante. On termine par une cuisson de 24h à 200°C en étuve ventilée.

L'élément chauffant ainsi obtenu dégage une puissance (surtout radiante) de 250 watts sur 520 cm² et sous 220 volts.

Cet élément a fonctionné pendant 1100 h sans modification des caractéristiques électriques. En pratique on opère par cycles alternés : 12 mn 30 secondes sous tension et 2 minutes 30 secondes hors tension. Cette façon de procéder a pour but de mieux simuler un fonctionnement réel et de tester les éléments de chauffage dans des conditions de fonctionnement sévère (la sévérité de ces conditions de fonctionnement provient de la succession des contraintes de dilatation et de contraction)

Exemple 4

A) Préparation de papier à base d'amiante et de polyimide

15 Dans le mélangeur (appelé "pile") d'une machine papetière, on charge :

- 1000 l d'eau
- 80 kg de prépolymère polyimide tel que défini à l'exemple 1
- 120 kg de fibres d'amiante (longueur moyenne des fibres : 3 mm)
- 20 - 10 l de solution de fécule comme à l'exemple 3

L'ensemble est homogénéisé par agitation, transféré sur une toile métallique sous forme de bande où l'eau est éliminée par égouttage naturel puis aspiration ; on obtient un papier de 1m de large qui est transféré de la bande sur un cylindre métallique de 2 m de circonférence ; 25 puis, de ce cylindre, le papier est transféré sur une autre bande passant dans un four de séchage à air chaud. Le papier sur la bande passe dans ce four à la vitesse de 120 m/h ; la température du four est de 90°C sur les deux premiers tiers et de 75°C sur le dernier tiers.

On obtient finalement un papier sec, pesant 400 g/m² et contenant environ 30 39 % de prépolymère polyimide et 61 % d'amiante. Ce papier est découpé pour donner des carrés d'un mètre de côté.

B) Réalisation de l'élément chauffant.

Des rectangles de dimensions 30 cm x 42 cm de papier ainsi préparé sont enroulés autour de mandrin tournant de diamètre égal à 13,3 cm

Dans le but de faciliter le bobinage du fil électrorésistant, on enduit le papier sur le mandrin à l'aide d'une très légère couche adhésive. On procède alors au bobinage de 4 fils métalliques émaillés, semblables à ceux utilisés à l'exemple 3 et ayant une longueur de 17 m ; on réalise l'enroulement des
5 fils autour du mandrin par déplacement d'un guide-fil.

Le cylindre en papier muni de l'enroulement de fils est retiré du mandrin, chauffé 15 minutes à 200°C pour sécher l'adhésif, puis aplati par pressage.

On superpose alors :

- le cylindre aplati
- 10 - un tissu de verre imprégné de prépolymère polyimide tel qu'utilisé à l'exemple 3.
- une feuille d'aluminium de 50 microns d'épaisseur.

On presse 30 minutes sous 20 bars à 200°C

- On obtient un élément chauffant dégageant (surtout par rayonnement)
15 250 watts sous une tension de 220 volts et sur une surface de 520 cm²
(25 cm x 21 cm)

On utilise cet élément chauffant avec des périodes d'arrêt de chauffage comme à l'exemple 3.

- Au bout de 1100 heures cet élément continue à fonctionner tout à fait
20 normalement.

.../...

RE V E N D I C A T I O N S

1) Eléments de chauffage caractérisés en ce qu'ils comprennent

a) un matériau isolant électriquement constitué par l'association d'une charge de renforcement à structure allongée avec une résine polyimide,

b) une résistance électrique constituées de deux nappes de fils conducteurs de l'électricité et électrorésistants

- ces deux nappes étant disposées chacune de part et d'autre du matériau support défini sous a),

- les fils d'une même nappe étant parallèles entre eux,

- les fils d'une nappe ayant une direction croisée avec les fils de l'autre nappe,

- les fils étant recouverts d'un vernis stable thermiquement, isolant électriquement et de nature chimique distincte de la résine polyimide faisant partie du matériau défini sous a)

- les extrémités des fils étant munies de moyens permettant leur raccordement à une source d'énergie électrique.

2) Eléments de chauffage selon la revendication 1 caractérisés en ce que la charge de renforcement à structure allongée est un matériau du type paillettes ou un matériau fibreux.

3) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisés en ce que la proportion pondérale de charge de renforcement à structure allongée, par rapport à l'ensemble (dans le matériau a) résine polyimide + charge de renforcement, est généralement compris entre 40 et 90 % de préférence entre 55 et 80 %.

4) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisées en ce que la charge de renforcement est choisi dans le groupe constitué par les paillettes de mica, les fibres d'amiante, les fibres de verre ou de céramique ; les tissus non tissés ou mats de fibres de verre ; les non tissés de fibres d'amiante

5) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que la résine polyimide est obtenu par réaction d'un bis-imide d'acide dicarboxylique non saturé et d'une polyamine.

6) Eléments de chauffage selon la revendication 5 caractérisé en ce que la résine polyimide est à l'état de prépolymère.

- 7) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisés en ce que le vernis des fils est en polyamide-imide.
- 8) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 1 à 7 caractérisées en ce que les fils ont un taux d'incrustation compris entre 80 et 100%.
- 5 9) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisés en ce que les fils électriques sont métalliques et ont un diamètre compris entre 0,05 et 0,8 mm et qu'ils sont espacés d'environ 1 à 10 mm.
- 10) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisés en ce qu'ils comportent en outre
- 10 c) une seconde couche de matériau électriquement d'une nature telle que définie pour le matériau isolant électriquement désignés sous a), et située contre l'une des faces de ce matériau a) (et liée à lui)
- 11) Eléments de chauffage selon la revendication 10 caractérisés en ce qu'ils comprennent en outre
- 15 d) une couche métallique revêtant la deuxième face de la couche c)
- 12) Eléments de chauffage selon la revendication 11 caractérisés en ce qu'ils sont utilisés en radiance et que la couche métallique d) a une action reflectrice.
- 13) Eléments de chauffage selon la revendication 11 caractérisés en ce que la
- 20 couche métallique d) a une action répartitrice de la chaleur.
- 14) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisés en ce que la couche est en aluminium.
- 15) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 11 à 14 caractérisés en ce que, outre les constituants a, b, c, d, ils comprennent une autre
- 25 couche c' de même nature que c mais située de l'autre côté de a par rapport à c.
- 16) Eléments de chauffage selon l'une des revendications 1 à 15 caractérisé en ce qu'il a une forme de récipient.
- 17) Procédé de préparation d'éléments de chauffage caractérisé en ce que l'on
- 30 réalise un article de forme sensiblement cylindrique constitué par un préimprégné cylindrique comportant à sa surface externe un enroulement hélicoïdal d'un ou plusieurs fils conducteurs émaillés, ledit préimprégné étant lui-même constitué d'un matériau fibreux ou en paillettes imprégné au moyen d'un prépolymère de polyimide, ledit article cylindrique étant

ensuite pressé à chaud.

- 18) Procédé selon la revendication 17 ou 21 caractérisé en ce que l'on presse entre 5 et 100 bars et entre 100 et 250°C .
- 5 19) Procédé selon l'une des revendications 17 ou 18 ou 21 caractérisé en ce que l'on presse un empilement comprenant, outre l'article cylindrique ou le feutre un ou éventuellement deux préimprégnés de forme plane et éventuellement une couche métallique.
- 10 20) Procédé selon l'une des revendications 17 à 19 caractérisé en ce que le préimprégné est obtenu en imprégnant un tissu, de préférence en fibres de verre, avec un prépolymère de polyimide.
- 21) Procédé de préparation d'éléments de chauffage caractérisé en ce qu'on réalise par voie papetière un feutre comprenant des fibres et un prépolymère de polyimide, qu'on enroule un fil conducteur émaillé autour de ce feutre et qu'on presse à chaud.
- 15 22) Utilisation d'éléments de chauffage selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisée en ce qu'ils fonctionnent à une température comprise entre 150 et 250°C.

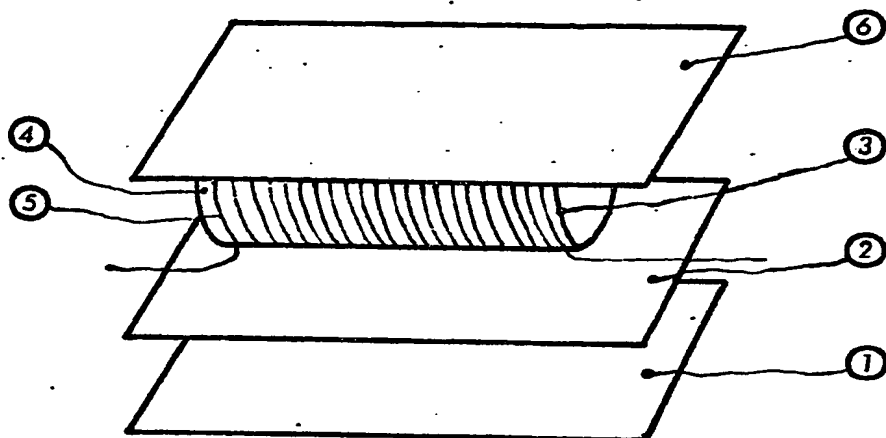


Fig 1

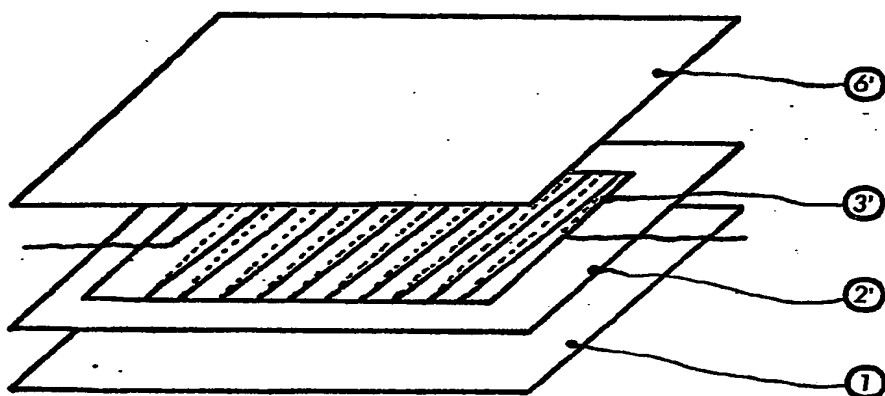


Fig 2

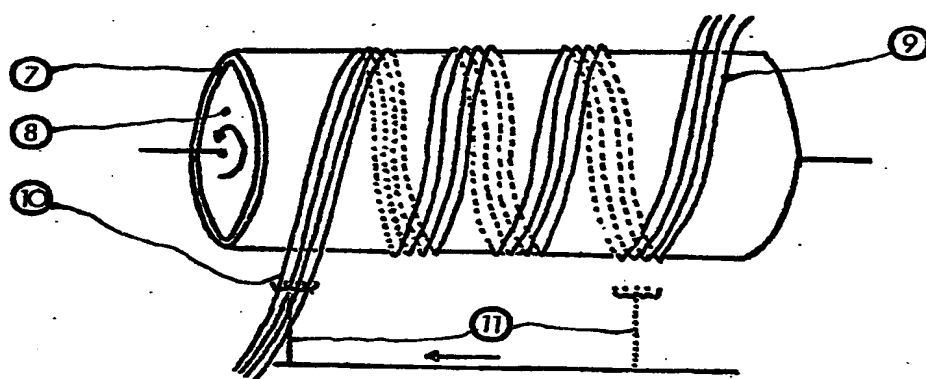


Fig 3

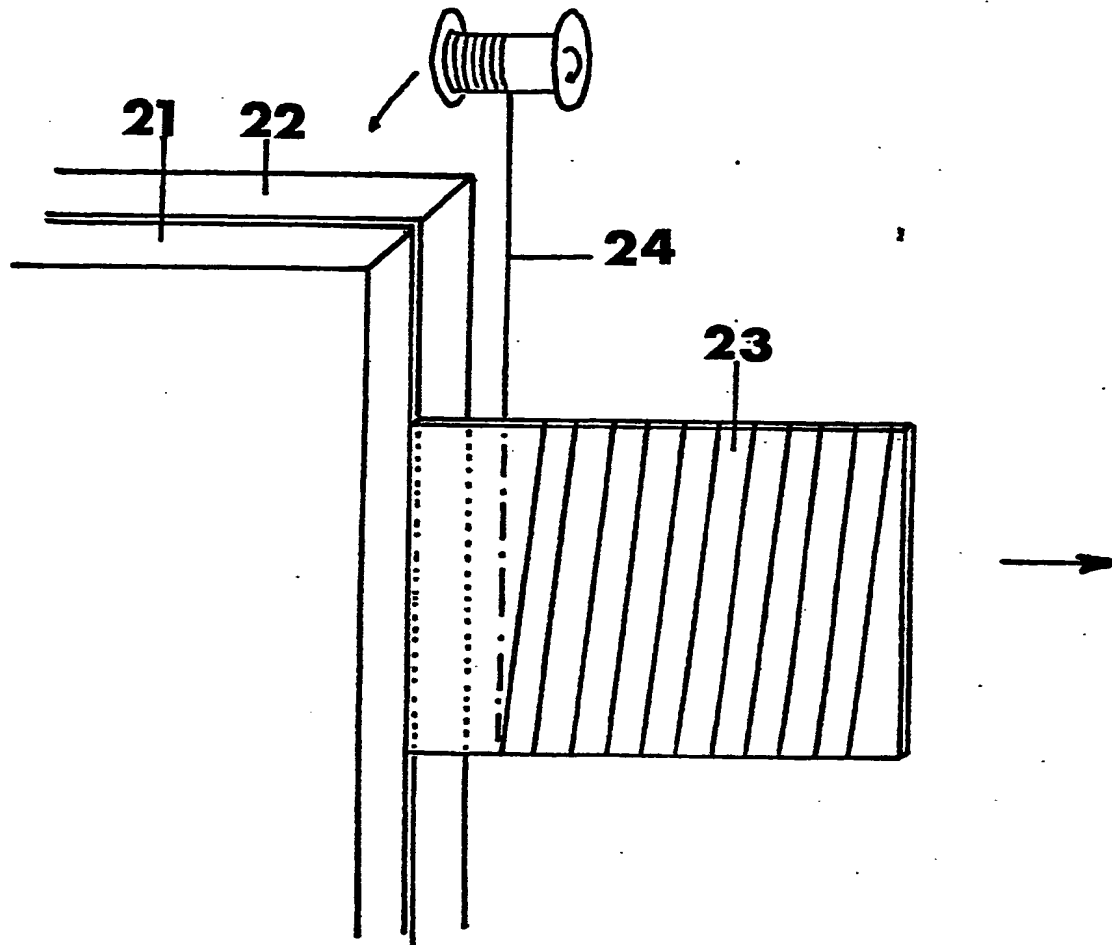


Fig. 4

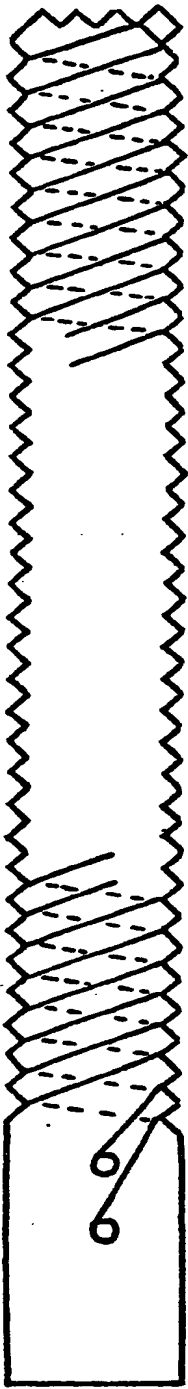


Fig. 5

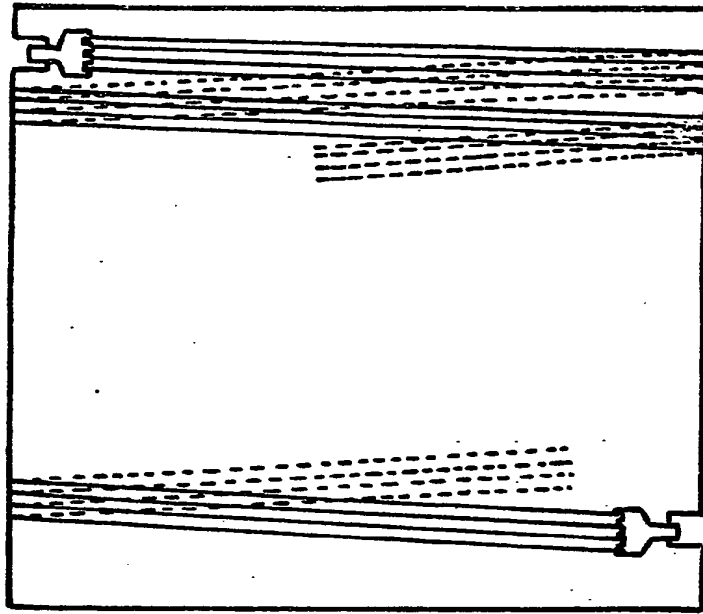


Fig. 6

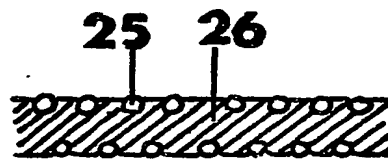


Fig. 7

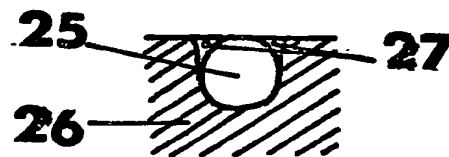


Fig. 8

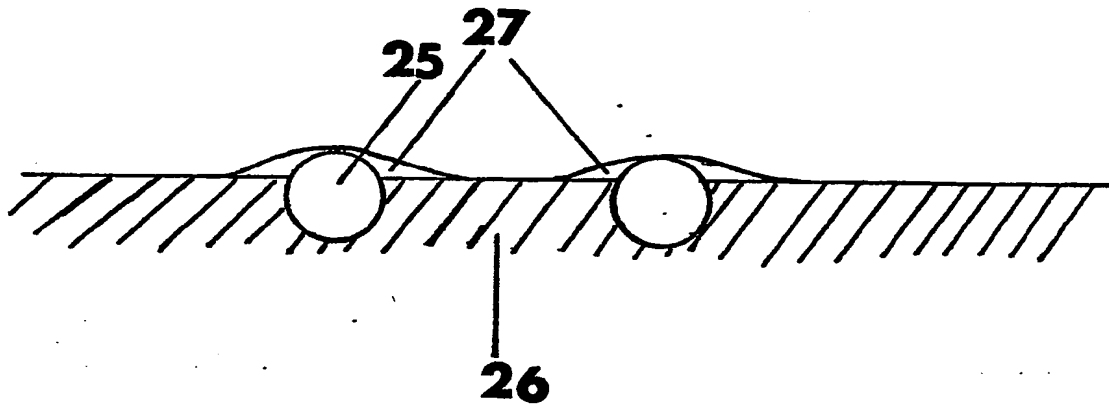


FIG. 9

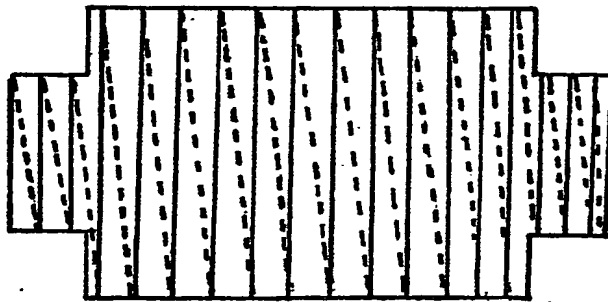


FIG. 10